



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO ATRAVÉS DE
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM
CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO**

**Autor: Albert Reis dos Anjos
Orientador: Marcelo Bento da Silva**

**Brasília, DF
2014**



Albert Reis dos Anjos

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO ATRAVÉS DE REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO COM CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Bento da Silva

Co-Orientador: Prof.^a Dr.^a María del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Anjos, Albert Reis dos.

Produção de Biodiesel Etílico Através de Reação de Transesterificação com Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho / Albert Reis dos Anjos. Brasília: UnB, 2014. 62 p. : il. ; 29,7 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2013. Orientação: Marcelo Bento da Silva.

1. Biodiesel Etílico. 2. Biocombustível. 3. Espectroscopia no Infravermelho.

I. Silva, Marcelo Bento da. II. Dr.

CDU Classificação



**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO ATRAVÉS DE REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO COM CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO**

Albert Reis dos Anjos

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 24/06/2014 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. (Dr.): Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA
Orientador

Prof.^a (Dr.^a): María del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Membro Convidado

Dr.^a: Maria do Socorro Maia Quintino, ANP/ CPT
Membro Convidado

Brasília, DF
2014

Esse trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e aos meus irmãos pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha carreira acadêmica e da minha vida.

Ao meu orientador Dr. Marcelo Bento da Silva por ter me dado todo o aporte necessário para a realização do trabalho, pela amizade e por ter acreditado em meu potencial tendo paciência e disponibilizando do seu tempo para que esse trabalho fosse realizado.

À Dr.^a María del Pilar Hidalgo Falla pela co-orientação, amizade, e indispensável colaboração para minha carreira acadêmica e futuramente profissional me orientando durante 2 anos em um projeto de uma microusina de biodiesel na Faculdade do Gama – FGA e também no presente trabalho.

Aos colegas do projeto de Produção de Biodiesel em uma Microusina na Faculdade do Gama – FGA, principalmente a Dr.^a Glécia Virgolino da Silva.

À Universidade de Brasília – Faculdade do Gama pela infraestrutura laboratorial que possibilitou o desenvolvimento do projeto.

À todos que direta ou indiretamente fizeram parte dessa história.

“Penso noventa e nove vezes e nada descobro; deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio – e eis que a verdade se me revela.”

(Albert Einstein)

RESUMO

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira vem trazendo impactos positivos para o desenvolvimento do país, não só pela diminuição da dependência aos combustíveis fósseis, mas por ser uma fonte limpa e renovável capaz de gerar emprego e renda para o campo. É desejável para sua produção a utilização de etanol por ser combustível 100% renovável ao invés de metanol proveniente de fontes não renováveis. Sua desvantagem quando comparada com a produção via rota metílica é o fato de que os ésteres etílicos possuem afinidade à glicerina, dificultando a separação da fase biodiesel/glicerina e consequentemente diminuindo a eficiência da sua produção. O presente trabalho teve o propósito da produção de biodiesel via rota etílica, por meio de neutralização ácida da reação de transesterificação e da recuperação do excesso do etanol de partida. O processo de produção do biodiesel etílico via catálise alcalina (hidróxido de potássio) apresentou rendimento de aproximadamente 54%. Análises realizadas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) confirmaram a reação de transesterificação do óleo de soja.

Palavras-chave: Biodiesel Etílico. Biocombustível. Espectroscopia no Infravermelho.

ABSTRACT

The introduction of biodiesel fuel in the Brazilian energy matrix has been bringing positive impact to the country's development, not only because of reducing of dependence on fossil fuels, but also because of being a clean and renewable source that is capable of generating employment and income for rural communities. It's desirable producing biodiesel using ethanol and the reason is that the fuel is 100% renewable in contrast to methanol that is derived from non-renewable sources. Its disadvantage comparing to methyl route is that ethyl esters have a good connection to glycerin hindering the separation of the glycerin from the biodiesel decreasing efficiency production. This present work consisted to produce biodiesel using ethyl route by acid neutralization of the transesterification and by distillation to recovery the excess ethanol. The ethyl biodiesel production by alkaline catalysis (potassium hydroxide) offered efficiency approximately to 33%. Infrared spectroscopy (FTIR) analysis confirmed that the transesterification of the soya oil was completed.

.

Keywords: Ethyl Biodiesel. Biofuel. Infrared Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

FIGURA 3.1 - REAÇÃO GLOBAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO	31
FIGURA 4.1 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA EM ESCALA LABORATORIAL.....	41
FIGURA 4.2 - HOMOGENEIZAÇÃO DO CATALISADOR	42
FIGURA 4.3 - PRÉ-AQUECIMENTO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	43
FIGURA 4.4 - REATOR UTILIZADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	44
FIGURA 4.5 - RECUPERAÇÃO DO EXCESSO DE ETANOL ATRAVÉS DE DESTILAÇÃO.....	44
FIGURA 4.6 - BIODIESEL (PARTE SUPERIOR) E GLICEROL (PARTE INFERIOR) EM FUNIL DE DECANTAÇÃO	45
FIGURA 4.7 - PROCESSO DE LAVAGEM DO BIODIESEL COM SOLUÇÃO DE NaCl (BIODIESEL NA PARTE SUPERIOR E ÁGUA DE LAVAGEM, COMPOSTA POR SUBPRODUTOS, NA PARTE INFERIOR).....	46
FIGURA 4.8 - PROCESSO DE LAVAGEM COM ÁGUA DESTILADA	47
FIGURA 4.9 - BIODIESEL FINAL OBTIDO E ETANOL RECUPERADO.....	47
FIGURA 4.10 - ESPECTRÔMETRO DE IR UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL E DO ETANOL RECUPERADO	24
GRÁFICO 5.1 - ESPECTRO DE BIODIESEL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO 1	24
GRÁFICO 5.2 - ESPECTRO DE BIODIESEL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO 2	50
GRÁFICO 5.3 - ESPECTRO DE BIODIESEL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO 3	51
GRÁFICO 5.4 - ESPECTRO DO ÓLEO SOJA UTILIZADO PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO	24
GRÁFICO 5.5 - ESPECTRO DO ETANOL RECUPERADO APÓS REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL 1	53
GRÁFICO 5.6 - ESPECTRO DO ETANOL RECUPERADO APÓS REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL 2	53
GRÁFICO 5.7 - ESPECTRO DO ETANOL RECUPERADO APÓS REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL 3	54
GRÁFICO 5.8 - ESPECTRO DO ETANOL DE PARTIDA UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO.	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL	25
TABELA 5.1 – RENDIMENTO DA PRODUÇÃO	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
art. – artigo;
AGL – ácidos graxos livres;
B2 – 2% de biodiesel adicionado ao diesel;
B5 – 5% de biodiesel adicionado ao diesel;
CEI – Comissão Executiva Ministerial;
CNPE – Conselho Nacional de Política Energética;
CO₂ – dióxido de carbono;
DOU – Diário Oficial da União;
EPE – Empresa de Pesquisa Energética;
EtOH – Etanol;
FGA – Faculdade do Gama;
FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy;
g – gramas;
GG – Grupo Gestor;
HCl – ácido clorídrico;
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
INPM – Instituto Nacional de Pesos e Medidas;
Instrução Normativa da SRF – Instrução Normativa da Secretaria da Receita Federal;
kg – quilograma;
KOH – hidróxido de potássio;
LADETEL – Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas;
mL – mililitro;
MtCO₂ – milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente;
Mtep – milhões de toneladas equivalentes de petróleo;
NaCl – cloreto de sódio;
NaOH – hidróxido de sódio;
Na₂SO₄ – sulfato de sódio;
N-hexano – hidrocarboneto da família dos alcanos;
pH – potencial hidrogeniônico;
PIB – produto interno bruto;
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;
Pasep – Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público;
PIS – Programa de Integração Social;
T_{eb} – temperatura de ebulição;
USP – Universidade de São Paulo;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1 BIODIESEL	17
3.1.1 COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS	19
3.1.2 O MERCADO DO BIODIESEL E DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	19
3.1.3 ESTADO DA ARTE	21
3.1.3.1 Evolução no mundo.....	21
3.1.3.2 Evolução no Brasil.....	23
3.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	24
3.2.1 MATÉRIA-PRIMA	24
3.2.1.1 Óleo.....	24
3.2.1.1.1 Gorduras de animais	25
3.2.1.1.2 Óleos e gorduras residuais.....	25
3.2.1.1.3 Óleos vegetais.....	25
3.2.1.2 Álcoois.....	27
3.2.1.3 Catalisadores	28
3.2.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	29
3.2.2.1 Craqueamento térmico	29
3.2.2.2 Esterificação.....	30
3.2.2.3 Transesterificação	30
3.2.3 FATORES QUE AFETAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	31
3.2.3.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade	32
3.2.3.2 Tipo de álcool e razão molar óleo/álcool utilizado	32
3.2.3.3 Tipo e concentração do catalisador.....	33
3.2.3.4 Tempo e temperatura de reação	33
3.2.3.5 Intensidade da agitação	33
3.2.4 SUBPRODUTOS DA PRODUÇÃO	34
3.2.5 ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL	35
3.3 MÉTODO ESPECTROSCÓPICO DE ANÁLISE.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA.....	40

4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO	40
4.2.1 PREPARAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL – ÍNDICE DE ACIDEZ	41
4.2.1 PREPARAÇÃO DO ETANOL	42
4.2.3 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	42
4.2.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	43
4.2.5 DESTILAÇÃO (RECUPERAÇÃO DO ETANOL)	44
4.2.6 NEUTRALIZAÇÃO DO CATALISADOR (PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS)	45
4.2.7 LAVAGEM COM SOLUÇÃO DE NaCl	45
4.2.8 LAVAGEM COM ÁGUA DESTILADA.....	46
4.2.8 SECAGEM DO BIODIESEL	47
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	48
5 RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS	49
5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	49
5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO NOS TRÊS PROCESSOS	49
5.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL DE PARTIDA E DO ETANOL RECUPERADO DURANTE A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	52
5.2 RENDIMENTO DA PRODUÇÃO (VOLUME/VOLUME)	55
6 CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

Presente totalmente nas atividades do homem, a energia é considerada como um elemento fundamental para que sejam satisfeitas as necessidades do ser humano. Sendo assim, diversos conhecimentos e complexas tecnologias assimiladas por estudiosos da área objetivam a procura de meios para se apropriar e controlar as formas de conversão energética, isto é, formas pelas quais a energia é obtida em conformidade com a demanda. Vários estágios de desenvolvimento científico e da dominação da tecnologia se passaram, permitindo que as diversas fontes de energia fossem usadas durante o processo evolutivo da sociedade, através das tecnologias de conversão. Dessa forma, a utilização de recursos de energia foi, e ainda é, um instrumento de suma importância para que se possam suprir as demandas impostas pela sociedade em seus momentos históricos (COSTA, 2011).

O aumento da demanda mundial por combustíveis líquidos, o aquecimento global, a segurança energética, a vontade política por desenvolvimento nos campos agrícola, social e também energético são pontos que abrem novas áreas de interesse e oportunidades para pesquisas e desenvolvimento na academia e na indústria, pois são as forças motoras responsáveis pelo renovado interesse na produção de biocombustíveis (DABDOUB & BRONZEL, 2009). Um dos grandes destaques da atualidade é o interesse pelo uso de recursos naturais baseados na escolha e adequação de fontes produtoras de lipídeos usados para a produção de biodiesel (TEIXEIRA, *et al.*, 2010).

A energia não renovável, proveniente de combustíveis fósseis, ainda é a responsável pela manutenção da grande maioria dos processos produtivos. A preocupação mundial para que seja estimulada e controlada a emissão de poluentes, assim como a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis, incentivam as políticas públicas para a inserção do biodiesel na matriz energética nacional. Essa inserção do biodiesel vem gerando impactos positivos para o desenvolvimento do país. Desse modo, as pesquisas se fazem importantes, envolvendo a estruturação da cadeia produtiva deste combustível (COSTA, 2011).

O Brasil, especificamente, encontra-se em local estratégico para o desenvolvimento de biocombustíveis, os quais auxiliam diretamente no desenvolvimento sustentável: possui oportunidades para resolver parte do problema

com relação ao clima e a pobreza, podendo produzir os biocombustíveis, utilizando internamente e exportando parte da produção, assim como vendendo suas tecnologias ao mercado internacional. No entanto, para que isso seja possível, são necessárias políticas públicas que apoiem as energias alternativas, para que não seja necessário se curvar ao mercado, criando assim mecanismos para a diminuição das desigualdades sociais (COSTA, 2011).

Segundo site da revista Biodiesel Brasil (2012), as vantagens no uso do biodiesel no Brasil são: tem fácil transporte e fácil armazenamento, devido ao seu menor risco de explosão; é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor; é uma fonte limpa e renovável de energia que vai gerar emprego e renda para o campo, pois o país abriga o maior território tropical do planeta, com solos de alta qualidade que permitem uma agricultura autossustentável do plantio direto; topografia favorável à mecanização e é a nação mais rica em água doce do mundo, com clima e tecnologia que permitem a produção de duas safras ao ano; diminuição da poluição atmosférica.

Rodrigues (2013) cita que a grande produção de glicerina pode ser uma desvantagem da produção de biodiesel, e que estas teriam um mercado a preços muito inferiores dos atuais, com isso todo mercado de óleo-químico poderia ser afetado. Outra questão também citada por Biodiesel Brasil (2012) é que, no Brasil e na Ásia, lavouras de soja e dendê, cujos óleos são fontes potencialmente importantes de biodiesel, estão invadindo florestas tropicais, importantes bolsões de biodiversidade. Embora, aqui no Brasil, essas lavouras não tenham o objetivo de serem utilizadas para produção de biodiesel, essa preocupação deve ser considerada.

Outra questão importante a ser avaliada para a produção de biodiesel é a característica físico-química do óleo a ser transesterificado. Embora não exista uma especificação oficial para os óleos, estudos revelam que altos índices de acidez e umidade, reduzem o rendimento da reação (CANAKCI & GERPEN, 2001). Além disso, propriedades como massa específica e viscosidade podem afetar operações em plantas de produção devido às dificuldades de bombeamento e escoamento.

Na atualidade, o potencial do uso do biodiesel como fonte energética “nova e renovável” é um dos assuntos mais discutidos no âmbito industrial e acadêmico, embora esse “velho” combustível já seja utilizado em um grande número de países, mesmo enfrentando sérias dificuldades para competir com o diesel de petróleo, o

que tem forçado alguns países a estabelecer programas de subsídio ou de uso obrigatório nas misturas com diesel, como é o caso do Brasil (DABDOUB & BRONZEL, 2009).

O biodiesel pode ser visto como um apoio para o alcance da sustentabilidade, oferecendo condições para que energias sejam geradas e distribuídas, abrindo portas para a inovação, gerando novos empregos e melhor distribuição de renda, sendo uma oportunidade para que o homem se reconcilie com o meio ambiente e mantenha as disponibilidades para futuras gerações. Paralelamente ao álcool, o biodiesel é considerado a segunda principal experiência efetivada pelo governo brasileiro no que tange a combustíveis alternativos. O biodiesel é também conhecido como o “diesel natural”, e tem seu uso aplicado tanto na alimentação de motores quanto para a bioeletricidade, que é a geração de energia elétrica utilizando biodiesel (COSTA, 2011).

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem a necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como os óleos *in natura*, as microemulsões ou o biogás, requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (LAURINDO, 2003).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada ao estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (NOGUEIRA & PIKMAN, 2003).

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa, assim, a sua difusão em longo prazo proporcionará maiores expectativas de vida à população. Cabe aqui ainda ressaltar que a adição de biodiesel ao petrodiesel, em termos gerais, melhora a característica do combustível fóssil, pois possibilita a redução dos níveis de ruído e melhora a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (LAURINDO, 2003).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a produção de biodiesel etílico através da reação de transesterificação em escala laboratorial a partir de óleo de soja.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar e verificar a influência da neutralização na etapa seguinte à reação de transesterificação (óleo de soja:etanol:catalisador) para produção do biodiesel etílico;
- Caracterizar, por meio de técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR), a composição do biodiesel produzido e do etanol recuperado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIODIESEL

Biodiesel é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. Além de esses ésteres serem derivados de fontes biológicas como plantas e animais, atuam como combustível substituto ao diesel de petróleo, com desempenho muito próximo, não exigindo modificações nos motores. Tradicionalmente o biodiesel é produzido através das reações de transesterificação de triglicerídeos, usando geralmente catalisadores alcalinos (MA & HANNA, 1999 *apud* DABDOUB & BRONZEL, 2009). Assim como também da esterificação de ácidos graxos livres, sendo que neste último caso, os ácidos graxos livres (AGL) são submetidos à reação direta com um álcool de 4 carbonos ou menos, na presença de catalisadores ácidos (CANACKI & GERPEN, 2001 *apud* DABDOUB & BRONZEL, 2009).

Segundo Knothe (2006), a literatura mundial define o biodiesel como um biocombustível obtido a partir de uma reação química denominada transesterificação, que é uma reação de um lipídio com um álcool para formar ésteres e um subproduto, a glicerina. Como essa reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado. A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel, consistindo numa reação química de óleos vegetais ou gorduras animais geralmente com etanol ou metanol, estimulada por catalisador, da qual também se extrai glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química.

Além do tipo de catalisador (alcalino ou ácido), outros parâmetros de reação que têm sido investigados na transesterificação alcalina incluem a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo vegetal empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres (KNOTHE, 2006).

A combustão de cada litro de biodiesel libera cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por um litro de diesel convencional. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas (fotossíntese) (SHEEHAN *et al.*, 1998). Assim, a produção do biodiesel está inserida

em um processo cíclico que auxilia na minimização do efeito estufa, pois há um certo equilíbrio entre a massa de carbono fixada e aquela liberada ou dispersa na atmosfera. Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO₂, mais um adicional de 15 a 20% referente a sua energia de produção, deixará de ser produzido. Assim, a negociação dos créditos de carbono gerados pelo uso de biodiesel poderá se constituir em mais um fator de desenvolvimento socioeconômico para o país. A busca por tecnologias que viabilizem a produção deste biocombustível a preços mais acessíveis, como o emprego de matérias-primas de baixo valor agregado como os de óleos vegetais brutos, constituirá argumento de fundamental importância à concretização do grande desafio que é a produção desse biocombustível (DOMINGOS, 2005).

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol derivado de petróleo como agente transesterificante, sendo esta a matéria-prima mais abundante utilizada na Europa e nos Estados Unidos. Isso significa que a prática adotada no Brasil, baseada na utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto que pode ser considerado como verdadeiramente renovável (ZAGONEL, 2000).

Por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do biodiesel de natureza etílica no mercado nacional abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes da geração de um grande número de empregos, culminando com a valorização do homem no campo e a promoção de comunidades rurais. Além disso, há ainda uma grande demanda por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, o que permite, quando necessária, a integração entre pequenos produtores e grandes empresas (DOMINGOS, 2005).

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano oferece grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do diesel de petróleo (MASJUK & SAPUAN, 1995; CHANG *et al.*, 1996 *apud* DOMINGOS, 2005). As emissões de monóxido e dióxido de carbono são inferiores às do diesel convencional, enquanto que os níveis de emissões nitrogenadas são ligeiramente maiores para o biodiesel. Por outro lado, a ausência de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há qualquer

emissão de gases sulfurados normalmente detectados no escape de motores de ignição por compressão interna (DOMINGOS, 2005).

Sabe-se que a redução do teor de enxofre no petrodiesel também reduz a viscosidade do produto a níveis não compatíveis com a sua especificação, e que, para corrigir esse problema, faz-se necessária a incorporação de aditivos com poder lubrificante. Consumada a obrigatoriedade na redução dos níveis de emissão de compostos sulfurados a partir de combustão do diesel, a adição de biodiesel em níveis de até 5% (B5) corrigirá esta deficiência viscosimétrica, que confere à mistura propriedades lubrificantes vantajosas para o motor (KNOTHE *et al.*, 2005).

3.1.1 Combustíveis e biocombustíveis

O termo biocombustível significa, de modo geral, qualquer combustível da biomassa vegetal e, ou animal. Para os ésteres metílicos ou etílicos de óleos vegetais *in natura* (colza, soja, girassol, dendê, etc.) utilizam-se intencionalmente o termo biodiesel. No caso específico dos óleos e gorduras vegetais residuais, adotou-se em alguns países da Europa o termo ecodiesel (ALMEIDA NETO *et al.*, 2000).

3.1.2 O Mercado do biodiesel e dos biocombustíveis

O setor de transporte assume um papel importante no contexto da busca de tecnologias ecoeficientes, em razão da intensiva utilização de combustíveis fósseis, gerando emissões e resíduos que provocam danos ambientais locais e globais. Localmente, destaca-se a poluição nos grandes centros urbanos, onde existe a concentração de veículos e as emissões de poluentes, como o monóxido de carbono e a fuligem, são intensificadas, gerando problemas à saúde humana e ambiental. Globalmente, um dos principais problemas está nas emissões de gases do efeito estufa (ALMEIDA, 2002). Em 2012, o total de emissões antrópicas de dióxido de carbono associadas à matriz energética brasileira atingiu 429,0 MtCO₂-eq, e segundo a EPE (Empresa de Pesquisa Energética), o setor de transportes foi responsável por 48,8% das emissões (209,3 MtCO₂-eq), setores como agropecuária, serviços, energético, elétrico e emissões fugitivas por 26,2% (112,4 MtCO₂-eq), o setor industrial por 20,9% (89,6 MtCO₂-eq) e o setor residencial por 4,1% (17,6 MtCO₂-eq) (BRASIL, 2013).

Em 2012, a oferta interna de energia (total de energia demandada no país) aumentou 11,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), anotando uma

taxa de crescimento de 4,1% e atingindo 283,6 Mtep. Essa expansão torna-se ainda mais significativa ante à evolução do PIB nacional, de apenas 0,9% segundo as estimativas do IBGE. Gás natural, petróleo e derivados responderam por 97% deste incremento. Isto se deveu basicamente à redução na oferta interna de biomassa de cana, notadamente do etanol, e de hidroeletricidade. Uma vez que a produção de derivados, ainda que tenha aumentado, não acompanhou o ritmo da demanda, houve, como consequência, maior importação de gasolina e diesel. Entre todos os setores demandantes de energia, o segmento de transporte foi o que liderou o crescimento. O consumo agregado do setor, envolvendo transporte de carga e de pessoas, cresceu à expressiva taxa de 7,2% (BRASIL, 2013).

Houve queda na oferta de etanol para o mercado interno, apesar do aumento de 2,4% na produção de etanol (exportação do energético cresceu 55,3% em relação ao ano de 2011). Além disso, o governo determinou a redução da proporção do álcool anidro na gasolina, de 25 para 20%. Considerando o aumento da frota de veículos leves, tem-se o cenário de expressiva evolução de 17,4% no consumo de gasolina. No transporte de carga, o licenciamento, entre 2011 e 2012, de mais de 312 mil novos caminhões figura entre os elementos que explicam o crescimento de 6,1% no consumo de óleo diesel (BRASIL, 2013).

Em 2012, o total de emissões antrópicas (resultantes da ação do ser humano) associadas à Matriz Energética Brasileira atingiu 429 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente ($\text{MtCO}_2\text{-eq}$), sendo a maior parte (209,3 $\text{MtCO}_2\text{-eq}$) gerada no setor de transportes (BRASIL, 2013).

A participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, caindo de 44% em 2011 para 42,4% em 2012, com essa pequena redução devido à menor oferta de energia hidráulica e de etanol (BRASIL, 2013).

Todo esse investimento nacional em energias renováveis, a importância do setor de transporte na Matriz Energética Nacional, assim como o alto índice de emissões de CO_2 à atmosfera por meio desse setor, tornam importante as pesquisas relacionadas ao biodiesel e justificam o presente trabalho visando a produção de biodiesel através de transesterificação utilizando etanol.

3.1.3 Estado da arte

3.1.3.1 Evolução no mundo

O processo de transesterificação de óleos vegetais foi realizado pela primeira vez em 1843, por E. Duffy e J. Patrick. Rudolph Diesel criou o primeiro motor eficiente a diesel na Alemanha em 10 de agosto de 1893. Sendo esse apresentado de forma oficial na Feira Mundial de Paris, em 1898, utilizando combustível feito com base no amendoim, o óleo de amendoim, o qual era obtido a partir de um processo de transesterificação (SÁ FILHO *et al.*, 1979).

Segundo Biodieselbr (2010), Rudolph afirmou entre 1911 e 1912 que:

[...] o motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas como o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente.

Naquela época, a oferta de petróleo era abundante e o preço era baixo, o que determinava a predominância dos combustíveis fósseis, utilizando os óleos vegetais em outras necessidades. Uma questão que atrapalhava a utilização dos óleos vegetais como combustíveis é o fato de que era difícil obter uma boa combustão, devido à sua elevada viscosidade, impedindo dessa forma a adequada injeção em motores. Outra questão, é que os combustíveis de origem vegetal também deixavam resíduos de depósitos de carbono nos cilindros e injetores, necessitando de intensivas manutenções. Logo, as pesquisas para solucionar esse problema conduziram para que fosse descoberta a transesterificação. Segundo Knothe (2005), o responsável pelo patenteamento desse processo foi o cientista belga Charles G. Chavanne, em 1937, onde pode ser encontrada a descrição do uso de óleo vegetal de palma e etanol e a demonstração da reação de transesterificação. Assim, segundo Costa (2011), a primeira experiência efetiva com a utilização do biodiesel, como hoje é conhecido, foi a aplicação em uma linha comercial especial de ônibus que ligava as cidades Bruxelas e Louvain, na Bélgica.

Segundo Biodiesel Brasil (2010), a Segunda Guerra Mundial também foi importante para a história do biodiesel. Com o corte das linhas de abastecimento de combustíveis derivados de petróleo, países como a Bélgica, China e Índia utilizaram combustíveis vegetais. Com o fim da guerra, houve o restabelecimento das linhas e

com o preço acessível para importação do petróleo, novamente o uso de combustíveis vegetais não seria estimulado.

Com a descoberta pelo Oriente Médio, em 1970, de que o petróleo não é um bem renovável, eclode a crise do petróleo, onde os preços disparam com a redução da produção de petróleo. Esse é o marco onde o mundo se mobiliza e passa a procurar medidas de emergência para a diminuição de consumo energético e a corrida por fontes alternativas, agora renováveis (BIODIESEL BRASIL, 2010).

A China foi o primeiro país a adotar o termo biodiesel, a partir de seus pesquisadores em 1988. Áustria e França passam então a ter alta produção e consumo, e a França, por meio da associação *Partenaires Diester* (entre consumidores e produtores) que objetivava avaliar a viabilidade de utilizar o biodiesel nos sistemas urbanos, principalmente em Paris, alcançou o título de maior produtor de biodiesel até o ano de 2003. Depois disso, a Alemanha se torna a maior produtora mundial, onde o valor do biodiesel era 12% menor que o do diesel derivado do petróleo, alcançando assim a marca de substituição de 2% do valor total do diesel consumido pelo país. Essa liderança alemã adveio do programa de grande expressividade desse país, o qual dá isenção total de tributação a toda cadeia produtiva do biodiesel. O parlamento europeu, no ano de 2003, estabeleceu uma Diretiva para a promoção da utilização de energias renováveis em todo o seu setor de transportes, criando duas metas principais para seus países membros: que atingissem, em relação ao total consumido, a quantidade de 2% até dezembro de 2005 e 5,75% até dezembro de 2010. As metas não são obrigatórias, mas os governos estão estimulados, e tem desenvolvido planos para o cumprimento das mesmas (BIODIESEL BRASIL, 2010).

Nos Estados Unidos, foi aberto o primeiro posto de biodiesel em 2001 no estado de Nevada, sendo anteriormente avaliado pela primeira vez na cidade de Las Vegas onde foi incluído como combustível alternativo na legislação estadual. Atualmente, o combustível abarca todo o país geralmente em uma mistura de 20% com o óleo diesel. Existe um grande movimento pró-biodiesel mobilizando artistas de Hollywood e grandes empresários, como uma empresa sediada em Dallas chamada *Earth Biofuels* que utiliza tecnologia 100% brasileira, em parceria com a Biodiesel Brasil e LADETEL (Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas) (BIODIESEL BRASIL, 2010).

3.1.3.2 Evolução no Brasil

No Brasil, o Doutor Expedito Parente registrou a primeira patente de combustíveis a base de óleos vegetais em 1980, sob número PI – 8007957. Mas o preço do petróleo reduziu, e com isso a possibilidade de utilização de óleos vegetais *in natura*, bem como a substituição de óleo diesel por gás natural em caminhões e ônibus, foi deixada de lado (BIODIESEL BRASIL, 2010).

No ano de 1993, o Professor Doutor Miguel Joaquim Dabdoud, pesquisador da Universidade de São Paulo (USP) volta às pesquisas em biodiesel, sendo criado então, em 2002, o Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas (LADETEL) e o Congresso Internacional de Biodiesel, passando-se a ter como ponto necessário discussões a respeito de biodiesel (BIODIESEL BRASIL, 2010).

Por meio da Portaria nº 240, de 25 de agosto de 2003, a Agência Nacional de Petróleo estabelece quais os regulamentos para o uso de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos não especificados no Brasil. Em 23 de dezembro de 2003, um Decreto do governo federal então institui a CEI – Comissão Executiva Ministerial e o GG – Grupo Gestor, os quais são encarregados de implantar as ações para produzir e utilizar o biodiesel. E através das Resoluções 41 e 42, de 24 de novembro de 2004, da Agência Nacional de Petróleo, foi instituída a obrigatoriedade da autorização desse órgão para produzir biodiesel, assim como estabeleceu a especificação para a comercialização, podendo ser adicionado nessa data 2% em volume ao óleo diesel (COSTA, 2011).

A Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, passando a partir daí a se chamar Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, define o biodiesel da seguinte forma (BRASIL, 2005):

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir total ou parcialmente combustíveis de origem fóssil.

Em 06 de dezembro de 2004, o governo federal lança o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e logo depois, em 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é introduzido na matriz energética brasileira, através da Lei nº 11.097/05, aprovada pelo Congresso Nacional e publicada no Diário Oficial da União, sendo o marco regulatório no qual são estabelecidos os percentuais mínimos da mistura do

biodiesel ao diesel assim como a monitoração da inserção do novo combustível no mercado. Ficou estabelecido então o B2 de 2005 a 2007 em caráter autorizativo, o B2 de 2008 a 2012 em caráter obrigatório, e o B5 de 2013 em diante em caráter obrigatório (ANP, 2012).

Segundo ANP (2012), Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado no Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do CNPE, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

Ainda segundo ANP (2012), o Brasil (entre os maiores produtores de biodiesel do mundo) teve uma produção no ano de 2010 de 2,4 bilhões de litros, com uma capacidade instalada de 5,8 bilhões de litros.

3.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

3.2.1 Matéria-prima

A presente pesquisa utilizou o processo de transesterificação para a produção de biodiesel, e sendo assim além de um lipídeo (óleo de soja refinado), é necessário um álcool de cadeia curta (etanol). O catalisador escolhido foi o hidróxido de potássio (KOH).

3.2.1.1 Óleo

Óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, basicamente de origem animal e vegetal (podendo ter também origem microbiana) e têm sua formação predominantemente de triglicerídeos. Podem ser obtidos por diversas fontes, como por exemplo, sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais (MORETTO & FETT, 1998).

De uma forma geral, pode-se afirmar que alquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para o uso direto em motores. Portanto,

a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental (DOMINGOS, 2005).

O processo de produção de biodiesel do presente trabalho utilizou o óleo de soja como matéria-prima, mas é importante destacar que os óleos e gorduras residuais e as gorduras animais também podem ser utilizadas para a produção do biodiesel.

3.2.1.1.1 Gorduras de animais

Tem estrutura química semelhante à dos óleos vegetais, apresentando triglicerídeos e ácidos graxos, mas diferindo no tipo e distribuição desses elementos, quando há combinação com o glicerol. As principais gorduras animais que podem servir como matéria-prima para produção de biodiesel são o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco (VIANNA, 2006).

3.2.1.1.2 Óleos e gorduras residuais

Também podem ser utilizados para a produção de biodiesel, e as principais fontes desse tipo de matéria-prima são (PARENTE, 2003):

- Cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- Indústrias nas quais se processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos, e várias outras modalidades de petiscos;
- Esgotos municipais onde a nata sobrenadante (a espuma) é rica em matéria graxa, passível de extração de óleo e gorduras;
- Águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias (como as de pescados) e outras, como a de couro, etc.

3.2.1.1.3 Óleos vegetais

O Brasil apresenta condições inigualáveis para o plantio de oleaginosas com o propósito de produzir biodiesel, com profundas repercussões sociais, ambientais e econômicas (SILVA, 2008).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos

contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação (COSTA NETO, 2000).

Quanto à avaliação da qualidade carburante de óleos vegetais, a mesma é realizada através da determinação analítica de seu poder calorífico, índice de cetano, curva de destilação, viscosidade e ponto de névoa. Destes parâmetros, o poder calorífico do biocombustível depende da potência máxima a ser atingida pelo motor em operação, enquanto o índice de cetano define o poder de autoinflamação e combustão do óleo. Essas propriedades condicionam o desempenho global do motor, refletindo na partida a frio, ruído e gradiente de pressão que, quando comparadas às do óleo diesel, apresentam menor calor de combustão e índice de cetano similar. Já a viscosidade, que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, tem considerável influência no mecanismo de atomização do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção. Esta propriedade também se reflete no processo de combustão, cuja eficiência dependerá da potência máxima desenvolvida pelo motor. Em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados, podendo excedê-los em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona (COSTA NETO, 2000).

Com relação ao ponto de névoa, o mesmo é a temperatura na qual o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura na qual o líquido não mais escoar livremente. Tanto o ponto de fluidez como o de névoa varia com a fonte da matéria prima, bem como o álcool empregado na reação de transesterificação. Essas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito às condições nas quais o combustível deve ser armazenado e utilizado (PARENTE, 2003), influenciando negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é acionado sob condições de baixas temperaturas. Estas são, portanto, propriedades que desfavorecem o uso de óleo vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel, particularmente em regiões de clima temperado, pois todos os óleos vegetais até

hoje investigados apresentam ponto de névoa superior ao do óleo diesel (COSTA NETO, 2000).

Analisando essas características, os óleos combustíveis derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. Contrariamente aos óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada, reações de oxidação podem ser observadas até a temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250° C ocasiona reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação. A presença de compostos poliméricos aumenta a temperatura de destilação e o nível de fumaça do motor, diminui a viscosidade do óleo lubrificante e acarreta diminuição da potência pela queima incompleta de produtos secundários. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como: microemulsão com metanol e etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (MORANDIM, 2007).

Os óleos vegetais das seguintes espécies podem ser matéria-prima para a produção de biodiesel: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, soja, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, semente de linhaça, semente de tomate, dentre outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (VIANNA, 2006).

3.2.1.2 Álcoois

Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool, têm sido usados na transesterificação. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade) e também por ser de menor custo. Contudo, o etanol está se tornando popular, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol (KNOTHE, 2006).

O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel também devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Além disso, é utilizado em pequeno excesso no processo. Entretanto,

apresenta algumas desvantagens: alta toxicidade, sintetizado de fontes não renováveis e o país não tem auto-suficiência na sua produção (BRANDÃO, 2005).

O uso do etanol, mesmo com as suas desvantagens técnicas (separação difícil do biodiesel/glicerina) e econômicas (maior custo) torna-se atrativo, sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O presente trabalho utiliza a rota etílica de fabricação visto que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais desse álcool, o qual possui como características favoráveis a baixa toxicidade e a produção a partir de fontes renováveis (cana de açúcar) (BRANDÃO, 2005).

Vale ressaltar, no entanto, que apenas o etanol anidro (ausência de água) tem sido apontado como eficiente na produção de biodiesel, fato esse que o faz ser considerado na execução deste trabalho. Ao se utilizar um etanol hidratado, a água comprometeria a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação, visto que esta tem um caráter reversível (BRANDÃO, 2005).

3.2.1.3 Catalisadores

O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue (KNOTHE, 2006).

Na transesterificação com catalisadores básicos, água e ácidos graxos livres não favorecem a reação. Assim, são necessários triglicerídeos e álcoois desidratados para minimizar a produção de sabão. Esta produção diminui a quantidade de ésteres e dificulta a separação entre a glicerina e os ésteres. Nos processos que usam óleo *in natura*, adiciona-se álcali em excesso para remover todos os ácidos graxos livres (KNOTHE, 2006).

Os catalisadores mais empregados são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH). O KOH é mais caro, mas gera menos problemas de sabões do que o NaOH. O metóxido de sódio é o melhor catalisador, porém um pouco mais caro. Mesmo assim, grandes plantas na Europa e EUA utilizam esse último. Ácidos são muito mais lentos que bases na transesterificação (ARANDA, 2005 *apud* PARENTE, 2005).

O emprego de enzimas como catalisadores oferece vantagens frente aos catalisadores ácidos e básicos, com a menor sensibilidade à presença de água, recuperação do catalisador e separação do biodiesel, entretanto apresenta altos custos (MACEDO, 2004).

O catalisador ácido mais comumente empregado é o ácido sulfúrico, porém, a velocidade da reação ainda é muito lenta quando comparada ao uso de um catalisador alcalino. Além disso, antes da utilização do produto final, para evitar danos aos motores, faz-se necessária a sua completa remoção (VIANNA, 2006).

Por outro lado, a catálise alcalina é muito rápida, gerando bons rendimentos, em geral superiores a 90%, em relação à quantidade de óleo utilizado. No entanto, os catalisadores básicos são muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, os quais, mesmo em teores reduzidos, afetam o rendimento da reação, pois consomem o catalisador formando géis e sabões (VIANNA, 2006).

O hidróxido de potássio foi o catalisador utilizado nesse presente processo, e é um dos mais usados nos estudos brasileiros e mundiais, tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado.

3.2.2 Processos de produção de biodiesel

Dos estudos realizados, verifica-se que o uso direto dos óleos vegetais nos motores ocasiona uma série de problemas, dos quais destacam-se: a formação de gomas durante a combustão (que acabam se depositando nas paredes dos motores) e as emissões de acroleína, substância tóxica, obtida pela oxidação do glicerol presente no óleo. Como tentativa de contornar tais empecilhos, diferentes tecnologias foram desenvolvidas para converter óleos vegetais em combustíveis adequados (VIANNA, 2006). Destacando-se o craqueamento térmico (pirólise), a esterificação e a transesterificação. O processo de transesterificação é o mais utilizado e o que tem maior rendimento dentre os conhecidos. Na presente pesquisa, a transesterificação foi o processo utilizado para a produção do biodiesel, e por isso será tratado de forma mais detalhada que os demais processos.

3.2.2.1 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico é a conversão de uma substância em outra por aquecimento, na ausência de ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 450 graus centígrados, sendo por vezes ainda utilizado um catalisador (óxido de silício e óxido de alumínio, em geral) para a quebra das ligações químicas, gerando moléculas menores. Os produtos da pirólise podem ser destilados e separados de acordo com seu peso molecular, podendo ser conseguidas frações equivalentes ao GLP, à gasolina e ao petrodiesel, de acordo com as condições impostas no processo de

obtenção, sendo que esta última, para ser considerada biodiesel, necessita ainda de uma etapa de refino. É considerada uma alternativa inviável economicamente, pois apresenta alto consumo energético e necessita de equipamento caro para ser realizado (VIANNA, 2006).

3.2.2.2 Esterificação

A esterificação nada mais é do que uma reação entre ácidos graxos livres e álcoois de baixo peso molecular, principalmente, metanol e etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico. A catálise ácida apresenta desvantagem devido à dificuldade de remoção do resíduo de catalisador do material esterificado. Parte dos ácidos graxos é perdida por arraste durante a lavagem da mistura obtida, o que reduz o rendimento do processo. A utilização de catalisadores heterogêneos possibilita a redução desse problema. Já com relação à catálise alcalina, o seu grande problema é a formação de sabão, o que desfavorece a reação de esterificação e favorece a formação de emulsões entre o álcool e o ácido graxo (VIANNA, 2006).

3.2.2.3 Transesterificação

Esse processo de produção tem sido apontado por vários especialistas como o de melhor relação entre a economia e a eficiência.

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; RAMOS, 2003 *apud* DOMINGOS, 2005). Não há dúvidas de que algumas dessas rotas tecnológicas, particularmente aquelas que empregam catalisadores heterogêneos, apresentam vantagens interessantes como a obtenção de uma fração glicerínica mais pura, que não exija grandes investimentos de capital para atingir um bom padrão de mercado. Porém, é também correta a afirmação de que a catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de

óleos vegetais (ZAGONEL & RAMOS, 2001; RAMOS, 2003 *apud* DOMINGOS, 2005).

Já segundo Vianna (2006), a transesterificação nada mais é do que uma reação entre um óleo ou gordura e um álcool simples de cadeia curta, com a presença de um catalisador ácido ou básico, formando um éster e, como co-produto, a glicerina. A Figura (3.1), a seguir, mostra a reação global de transesterificação.

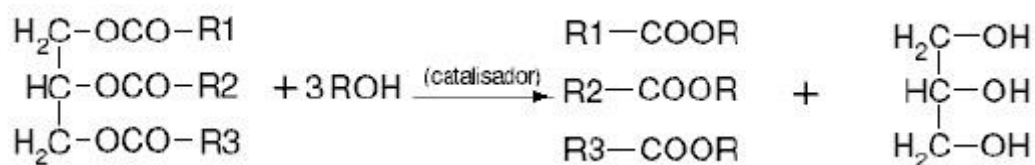


Figura 3.1 - Reação global de transesterificação. Fonte: Vianna (2006).

O hidróxido de sódio (NaOH) é o catalisador mais utilizado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. As reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos. Outro catalisador bastante utilizado é hidróxido de potássio (KNOTHE, 2006).

No Brasil, a maioria das iniciativas de produção de biodiesel faz uso da catálise alcalina, pois esta rota tecnológica apresenta maior rapidez, simplicidade e eficiência (RAMOS *et al.*, 2003 *apud* DOMINGOS, 2005). Um dos maiores problemas relacionados à transesterificação em meio alcalino é a inevitável produção de sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos triglicerídeos. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois além de consumirem parte do catalisador, diminuindo o rendimento da reação, podem dificultar ou mesmo impedir a separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Dessa forma, matérias-primas que apresentam elevados teores de ácidos graxos livres tais como óleos de fritura (2-7%) e gorduras animais (1-30%), são submetidas à alcoólise com ácidos como o sulfúrico, possibilitando a produção dos ésteres correspondentes (DOMINGOS, 2005).

3.2.3 Fatores que afetam a reação de transesterificação

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras catalisada por bases pode ser afetada por alguns fatores, tais como: presença de ácidos graxos livres e umidade, tipo de álcool e razão molar de álcool/óleo utilizada, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura e, a intensidade de agitação (KRAUSE, 2008).

3.2.3.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade

O teor de ácidos graxos livres e a umidade são parâmetros importantes para determinar a viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais e principalmente de gorduras animais, uma vez que estas são resíduos de processamento de alimentos, ou qualquer tipo de matéria-prima apropriada para a transesterificação básica. Para produzir uma reação catalisada por base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3%. Quanto mais alta a acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão. Ambos, excesso e insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabões (DOURADO, 2002).

A adição de catalisador em grande quantidade pode compensar uma acidez alta, por outro lado, pode formar sabões resultando em um aumento na viscosidade ou a formação de géis, que interferem na reação e na separação do glicerol (FREEDMAN, 1984).

A quantidade mínima de catalisador, relativa a 100 g do óleo a ser processado, requerida para este processo deve ser calculada como uma função do índice de acidez e da massa molar média do óleo/gordura (KRAUSE, 2008).

3.2.3.2 Tipo de álcool e razão molar óleo/álcool utilizado

A razão molar de álcool/óleo é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento de ésteres na reação de transesterificação. Uma razão estequiométrica de três mols de álcool para um mol de triacilglicerol é requerida para um rendimento de três mols de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. Porém, a reação de transesterificação é uma reação em equilíbrio, que exige um excesso de álcool para direcionar a reação na formação de ésteres. Para uma máxima conversão de ésteres, a relação molar deve ser maior ou igual a 6:1 (DOURADO, 2002).

A produção de ésteres etílicos via catálise básica torna-se mais difícil comparada com a produção de ésteres metílicos, pela formação de emulsão estável indesejada durante a etanólise. Metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídeos à temperatura ambiente, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa, formando emulsões durante a reação. Porém nas metanólises, estas emulsões formam facilmente, duas camadas, uma inferior (glicerol) e outra superior rica em ésteres, e na etanólise elas são mais estáveis e severas dificultando a separação e purificação dos ésteres (ZHOU, 2003).

3.2.3.3 Tipo e concentração do catalisador

Hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais acessíveis em preço do que alcoóxidos, mas são menos reativos. Contudo eles são uma boa alternativa dando uma mesma conversão, desde que suas concentrações sejam aumentadas em 1 a 2%. Entretanto, se a mistura usada álcool/óleo tiver alguma umidade, ou mesmo um pouco de água, que é produzida pela reação do hidróxido com álcool, leva consequentemente a formação de sabão, que é indesejável reduzindo o rendimento de ésteres e dificultando a recuperação do glicerol devido a emulsões formadas (KRAUSE, 2008).

3.2.3.4 Tempo e temperatura de reação

A taxa de conversão aumenta com o aumento do tempo de reação (KRAUSE, 2008). Freedman (1984) realizou processos de transesterificação em óleos de soja, amendoim, semente de algodão e girassol usando como condição de estudo a razão molar metanol/óleo, 6:1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador à temperatura de 60°C, e observou um rendimento aproximado de 80% para o óleo de soja após 1 minuto de reação e de 93 à 98% (rendimentos parecidos) após uma hora de reação, sendo assim observado que o rendimento não muda tanto para reações com mais de uma hora de duração. Já segundo Candeia (2006), necessita-se do dobro do tempo para conversão completa dos triglicerídeos em ésteres etílicos se comparado com os ésteres metílicos.

Segundo Eevera (et al. 2008), estudos de produção de biodiesel mostraram que o percentual de conversão em ésteres varia em função do tipo de óleo utilizado, e que nem sempre altas temperaturas garantem altas conversões em biodiesel.

3.2.3.5 Intensidade da agitação

A agitação é um dos fatores mais importantes no processo de transesterificação, e deve ser intensa para que a transferência das quantidades de massa de triglicerídeos da fase do óleo para a interface com o álcool sejam maiores, pois a mistura da reação é heterogênea (STAMENKOVIC, 2007).

3.2.4 Subprodutos da produção

Como co-produto do processo de produção de biodiesel tem-se a glicerina, resultante da reação de transesterificação. O glicerol (glicerina tratada) possui ampla aplicação industrial, com destaque na indústria farmacêutica, têxtil, alimentícia, cosméticos, entre outros. A glicerina é composta por glicerol (em sua maior parte), óleo que não reagiu, sabões quando o catalisador é alcalino, ésteres, excesso de álcool e água quando esta é utilizada no processo de separação dos ésteres do co-produto (SANTOS JÚNIOR & SANTOS, 2008 APUD CASTRO ET AL., 2009).

A rentabilidade de vários processos químicos depende em parte, da venda dos subprodutos, permitindo a redução dos custos de produção e consequentemente, do preço final do produto. Assim, existe um grande interesse na purificação do glicerol ou no seu aproveitamento direto, sem tratamento. A partir de 2008 houve o aumento repentino da oferta desse subproduto, o que fez com que as cotações despencassem e passassem alguns anos oscilando de forma violenta. O mercado começou a estabilizar a partir de 2010, embora atualmente tem-se ainda uma alta variação de até 30%, por outro lado essas mudanças não têm mais acontecido de um mês para o outro. As altas e baixas têm acontecido de forma mais lenta (RODRIGUES, 2013),

Rodrigues (2013) destaca que os clientes do mercado de glicerina se limitavam a pedir 80% de glicerol, mas que agora passaram a exigir um controle mais rigoroso de pureza. Os grandes produtores de biodiesel têm se preocupado em melhorar a qualidade do subproduto glicerina, pois este passou a ser fundamental para fechar contas, alguns deles até investindo em instalações de refino para colocar no mercado um produto com mais de 98% de glicerol. Já os produtores em menor escala apresentam uma glicerina com qualidade inferior e não pensam em investir no processo, ou porque financeiramente não vale a pena, ou porque não conhecem do mercado.

Ainda segundo Rodrigues (2013) o mercado é promissor especialmente porque há investimento na criação de novas aplicações para a glicerina, além da existência de alguns grandes mercados como a Índia e o Leste Europeu que ainda não foram devidamente desenvolvidos.

3.2.5 Especificação do biodiesel

A Resolução ANP Nº 14, de 11 de maio de 2012 – DOU 18 de maio de 2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Esta resolução estabeleceu a adição de biodiesel ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2010. A Tabela (3.1) mostra a especificação do biodiesel nessas condições.

Tabela 3.1 – Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISSO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de Fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987

Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8)	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	EN

			(8) 15344 15908	(8)	14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	H	6	-	-	EN 14112 (8) EN 15751 (8)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança do tipo de material graxo, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos e materiais graxos utilizados.

(6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como métodos alternativo para determinação do número de cetano.

(7) Limites conforme a Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para o biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Fonte: ANP (2012)

3.3 MÉTODO ESPECTROSCÓPICO DE ANÁLISE

A espectroscopia de absorção de infravermelho é uma das técnicas analíticas mais importantes disponíveis atualmente, pois é uma ferramenta poderosa para se determinar a estrutura de compostos inorgânicos e orgânicos, principalmente em compostos puros (com exceção de poucas moléculas homonucleares, tais como O₂, N₂ e Cl₂), onde todas as espécies moleculares absorvem a radiação infravermelha. Além disso, com exceção das moléculas quirais no estado cristalino, cada espécie molecular apresenta um espectro de infravermelho de absorção que é único. Assim, uma equivalência exata entre um espectro de um composto de estrutura conhecida com o espectro do analito identifica de forma inquestionável o analito (SKOOG, 2006).

As principais vantagens da espectroscopia de IV são altas velocidade, resolução e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, excelente precisão e exatidão em relação ao comprimento de onda, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de radiação espúria e emissão IV (SKOOG, 2006). Além do fato de que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada (líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases). A introdução de espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) melhorou drasticamente a qualidade dos espectros no infravermelho e minimizou o tempo necessário para obtenção de dados (STUART, 2004).

Dois tipos de espectrômetros são empregados na espectroscopia de infravermelho (IV): os do tipo dispersivo e a variedade com transformada de Fourier. Para o presente trabalho, foi escolhida a caracterização do biodiesel por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Esta técnica foi desenvolvida independentemente por N. J. Harrick e Jacques Fahrenfort e caracteriza-se basicamente de uma espectroscopia de reflexão interna na qual a amostra é colocada em contato com um elemento de reflexão interna de alto índice de

refração. A radiação atravessa o elemento de reflexão e finalmente é refletida e direcionada para um detector conveniente (HIND, 2001).

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . As regiões do infravermelho próximo ($14.290 - 4.000\text{ cm}^{-1}$) e do infravermelho distante ($700 - 200\text{ cm}^{-1}$) têm também atraído a atenção (SILVERSTEIN, 2000).

A maioria dos espectrômetros de bancada FTIR é do tipo de feixe único. Para obter o espectro da amostra, primeiro obtém-se um espectro do fundo (*background*). Depois, consegue-se o espectro da amostra. Finalmente, a razão entre o espectro de feixe único da amostra e o espectro do fundo é calculada e a absorbância ou transmitância versus o comprimento de onda é registrada. Frequentemente, os instrumentos de bancada purgam o espectrômetro com um gás inerte ou ar seco, livre de CO_2 , para reduzir a absorção de vapor de água e CO_2 de fundo (*background*) (SKOOG, 2006).

Uma molécula muito simples pode dar um espectro muito complexo, e para análise de um espectro de uma substância desconhecida é necessária a comparação à um espectro de um composto padrão. Uma correlação pico a pico é uma excelente evidência para a identidade das amostras. É muito pouco provável que duas substâncias que não sejam enantiômeras deem o mesmo espectro de infravermelho (SILVERSTEIN, 2000).

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos que permite ao químico a obtenção, através do exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis. A identificação de compostos não depende somente do espectro de infravermelho, a utilização deste em conjunto com outros dados espectrais é importante para determinar a estrutura molecular (SILVERSTEIN, 2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA

Para realização da reação de transesterificação foram utilizados o óleo de soja virgem (marca Soya), o hidróxido de potássio (KOH), e o etanol 99,5° INPM (marca Itajá).

Para as lavagens do biodiesel, foram utilizados o ácido clorídrico (HCl) P.A. (marca vetec), cloreto de sódio (NaCl) P.A. (marca vetec) além de água destilada e infra-estrutura do Laboratório de Química da Faculdade do Gama – FGA.

A vidraria e os equipamentos utilizados pra cada reação foram: béquer (500 mL e 80 mL), termômetro, agitador magnético, bastão de vidro, espátula, funil de separação (250 mL), balão com saída lateral e chapa de aquecimento (marca Fisatom) com agitação magnética acoplada.

4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO

O presente trabalho visou a produção de biodiesel através da rota etílica em escala laboratorial otimizando principalmente o processo de separação biodiesel/glicerina. O fluxograma da Figura (4.1) representa as etapas da metodologia utilizada para a produção do biodiesel etílico com caracterização via técnica de análise instrumental de espectroscopia.

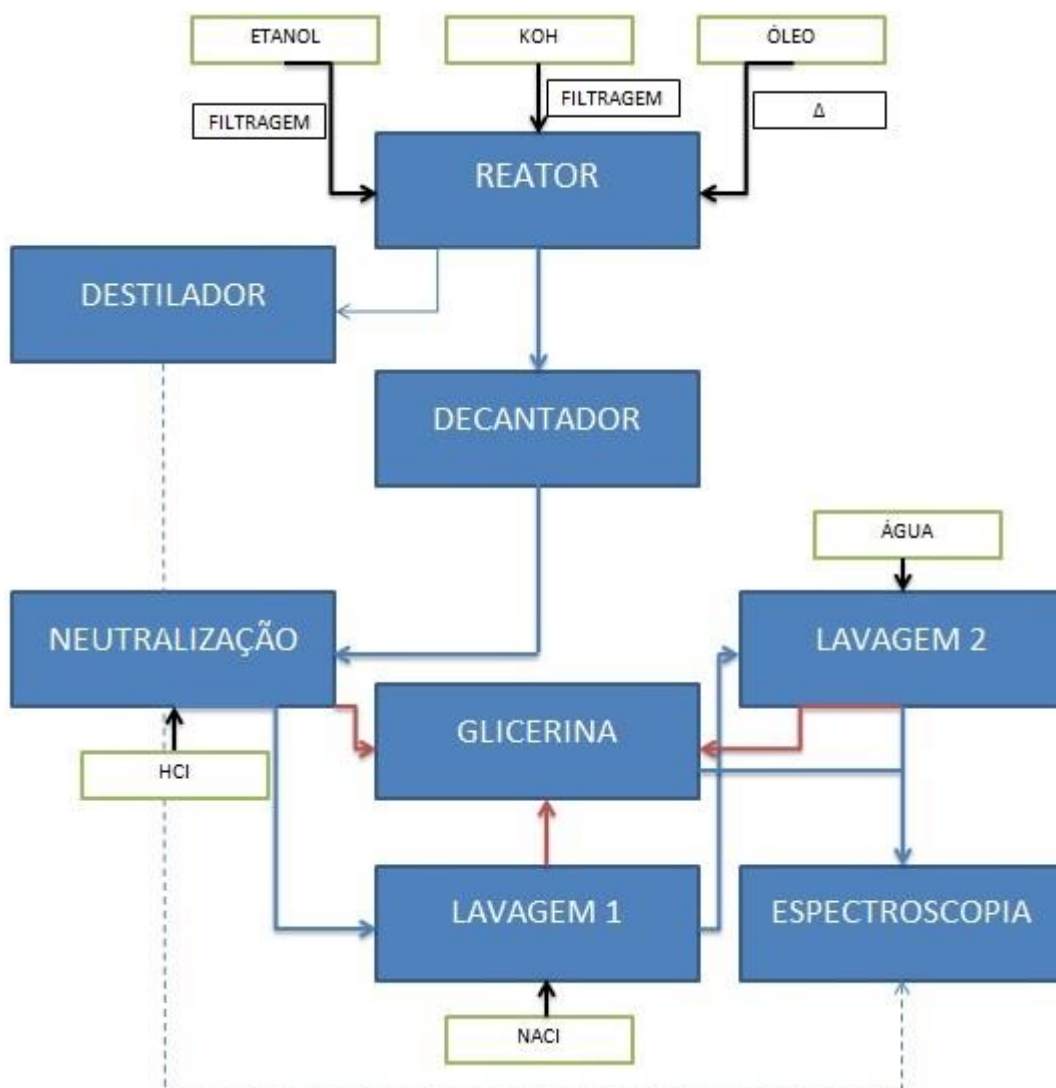


Figura 4.1 – Processo de produção de biodiesel via rota etílica em escala laboratorial. Fonte: Autoria própria.

4.2.1 Preparação do óleo vegetal – índice de acidez

Na preparação do óleo para a reação de transesterificação foi necessária determinação do índice de acidez. Para tal, misturou-se 3,645 g do óleo de fritura refinado em 6,25 ml de N-hexano em um Erlenmeyer seguido de agitação. Posteriormente, foram adicionadas a essa mistura três gotas de indicador fenolftaleína e titulado com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1M previamente preparada. A partir do volume gasto da base, determinava-se o parâmetro. Foi encontrado índice de acidez inferior a um, sinalizando que o óleo está apto para ser utilizado na reação de transesterificação.

4.2.1 Preparação do etanol

Foi realizada filtragem do etanol com sulfato de sódio (Na_2SO_4) para retirada completa da água residual. A presença de água facilita a formação de sabão na mistura reacional, dificultando a separação de fases biodiesel/glicerina.

4.2.3 Preparação do catalisador

Preparou-se inicialmente a dissolução do catalisador no etanol (3g de hidróxido de potássio correspondente a 3% da massa de óleo vegetal em 70 mL de etanol). Essa solução foi filtrada em um papel filtro com sulfato de sódio, para a purificação do catalisador, e então adicionada ao reator, um balão de saída lateral, com sistema de agitação para homogeneização conforme Figura (4.2).



Figura 4.2 – Homogeneização do catalisador. Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Reação de transesterificação

A proporção de óleo:etanol:catalisador utilizada foi de 1:6:3% da massa de óleo para o catalisador. O óleo foi pré-aquecido em um béquer até 50° C, conforme mostrado na Figura (4.3).



Figura 4.3 – Pré-aquecimento do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação. Fonte: Autoria própria.

Após o pré-aquecimento, o óleo foi adicionado ao reator junto ao catalisador. Essa mistura foi aquecida até 60° C, e a reação mantida nessa temperatura durante uma hora e trinta minutos, sob agitação magnética e banho de água termostático com refluxo (sistema de destilação) para recuperar o etanol em excesso. Após isso, a temperatura da reação foi elevada gradativamente até aproximadamente 78,5° C e mantida até a recuperação máxima do etanol, que durou cerca de uma hora. A Figura (4.4) mostra o reator em que ocorreu a reação de transesterificação e o sistema para recuperação do etanol.



Figura 4.4 – Reator utilizado na reação de transesterificação para produção de biodiesel. Fonte: Autoria própria.

4.2.5 Destilação (recuperação do etanol)

O sistema de destilação montado para produção do biodiesel foi aquecido até temperatura próxima da temperatura de ebulição do etanol ($T_{eb} \sim 78,5^{\circ}\text{C}$) durante a reação de transesterificação, com recolhimento em proveta do etanol em excesso (Fig. 4.5).

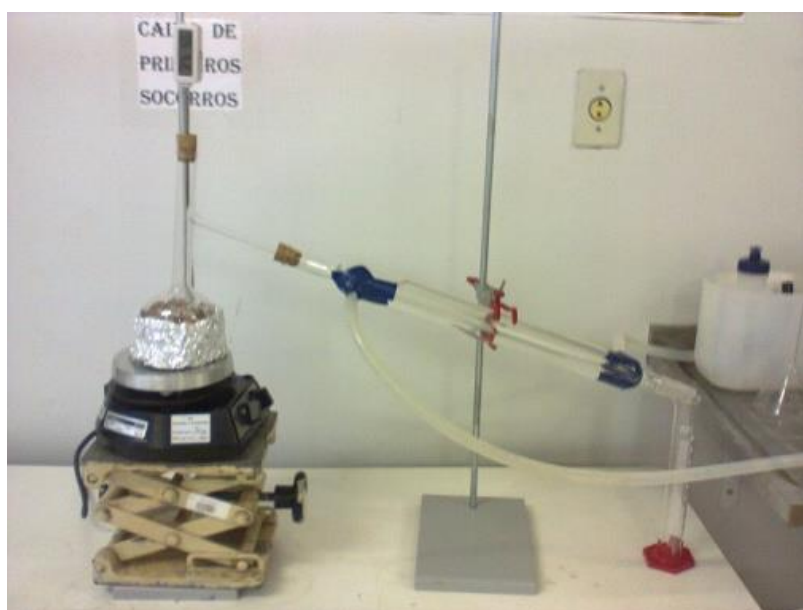


Figura 4.5 – Recuperação do excesso de etanol através de destilação. Fonte: Autoria própria.

4.2.6 Neutralização do catalisador (purificação dos ésteres etílicos)

Após a reação de transesterificação foi medido o pH do produto obtido (biodiesel, glicerol, excesso de catalisador e etanol) utilizando papel indicador universal pH 0-14 Merck. Devido ao catalisador alcalino foi necessária a neutralização da solução com intuito de cessar a atuação do catalisador utilizando ácido clorídrico 0,5 M previamente preparada. A separação das fases aquosa e biodiesel (ésteres etílicos e glicerina) ocorreu totalmente após período de 24 horas (Fig. 4.6). O glicerol foi armazenado e o biodiesel seguiu para a etapa de purificação com as lavagens em solução de cloreto de sódio e água destilada, respectivamente.



Figura 4.6 – Biodiesel (parte superior) e glicerol (parte inferior) em funil de decantação. Fonte: Autoria própria.

4.2.7 Lavagem com solução de NaCl

Com intuito de obter uma decantação mais eficiente das fases, realizou-se a lavagem do biodiesel obtido na etapa de neutralização com solução de cloreto de sódio, a fim de minimizar a formação de emulsão e aumentar o rendimento do processo. Em funil de decantação contendo biodiesel adicionou-se solução de

cloreto de sódio 1,70 M previamente preparada. A solução foi decantada por período de 24 horas com observação da separação de fases, onde o biodiesel está na parte superior e a água de lavagem, composta por catalisador que não reagiu, óleo e glicerol, está na parte inferior (Fig. 4.7).



Figura 4.7 – Processo de lavagem do biodiesel com solução de NaCl (biodiesel na parte superior e água de lavagem, composta por subprodutos, na parte inferior). Fonte: Autoria própria.

4.2.8 Lavagem com água destilada

Para retirada completa do catalisador sob a forma de sabão, etanol e glicerol ainda presente no biodiesel, realizou-se a última lavagem com água destilada. Após 24 horas de decantação, obteve-se a separação do biodiesel (parte superior) e água de lavagem (parte inferior) (Fig. 4.8).



Figura 4.8 – Processo de lavagem com água destilada. Fonte: Autoria própria.

4.2.8 Secagem do biodiesel

Após a lavagem com água destilada e posterior separação do biodiesel realizou-se aquecimento à temperatura de 100 °C por um período de trinta minutos para total eliminação da água ainda presente no produto. A Figura (4.9) mostra o biodiesel final obtido e o excesso de etanol recuperado presente na solução.

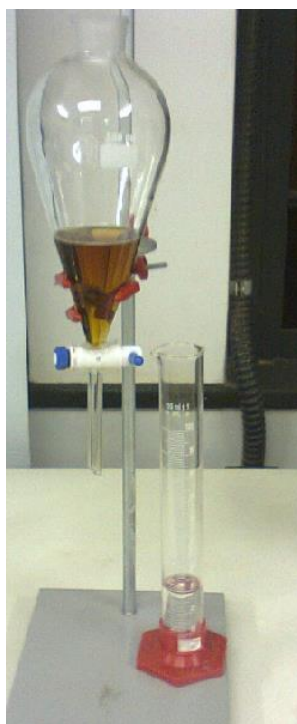


Figura 4.9 – Biodiesel Final Obtido e Etanol Recuperado. Fonte: Autoria própria.

É importante ressaltar que foram realizadas três produções de biodiesel, sendo as duas primeiras bem estabelecidas com relação a obtenção de biodiesel e

glicerina e a terceira formando biodiesel e emulsão após lavagem com água destilada.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para análise do biodiesel obtido a fim de identificar sua natureza química e do etanol recuperado foi utilizada a técnica instrumental de espectroscopia na região de infravermelho. Para tal, utilizou-se o equipamento Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer de reflectância total atenuada (ATR) interfaceado em computador através do software OMNIC (Fig. 4.10). As leituras ocorreram em transmitância na faixa de número de onda 4000 a 500 cm^{-1} em célula de selenito de zinco (ZnSe) com caminho óptico de $0,10\text{ mm}$.

O procedimento experimental incluía a obtenção do background em cada nova amostragem e a limpeza da célula com solvente apropriado (propanona) após cada corrida de análise, garantindo a isenção de interferentes e, portanto, maior confiabilidade nos resultados obtidos.



Figura 4.10 – Espectrômetro de IR utilizado na caracterização do biodiesel e do etanol recuperado. Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises instrumentais de espectroscopia na região de infravermelho para os três processos de produção de biodiesel, respectivamente processos 1, 2 e 3. A título de comparação e confirmação foram também realizadas análises instrumentais para o óleo de soja de partida, o etanol de partida e o etanol recuperado para cada um dos três processos.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

5.1.1 Caracterização do biodiesel produzido nos três processos

Os Gráficos (5.1), (5.2) e (5.3) mostram os três espectros de biodiesel etílico obtidos da reação de transesterificação para os três processos produção. Foi possível observar a presença da banda de absorção de C=O, característica de ésteres, entre 1750 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . Outra característica observada nos três espectros é a presença de bandas entre 1300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , que segundo SILVERSTEIN (2000), são bandas características de ésteres devido às vibrações de deformação axial de C-O. Observou-se também a presença da banda O-C-C dos ésteres de álcoois primários que ocorre entre 1164 cm^{-1} e 1031 cm^{-1} . Destaca-se também picos na região de 1300 a 800 cm^{-1} que indicam sobreposição de bandas presentes tanto nos espectros do biodiesel etílico quanto no espectro do óleo de partida, mostrado no Gráfico (5.4), assim como bandas características das ligações C-H, nas regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} , 1470 a 1370 cm^{-1} e 970 a 720 cm^{-1} . Amostra de biodiesel do processo de produção 3 apresentou formação de emulsão após a lavagem com água destilada, diferindo dos outros dois na presença de banda característica do grupo funcional O-H nas regiões de 3000 a 3700 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} possivelmente atributo de etanol ou água presente na amostra.

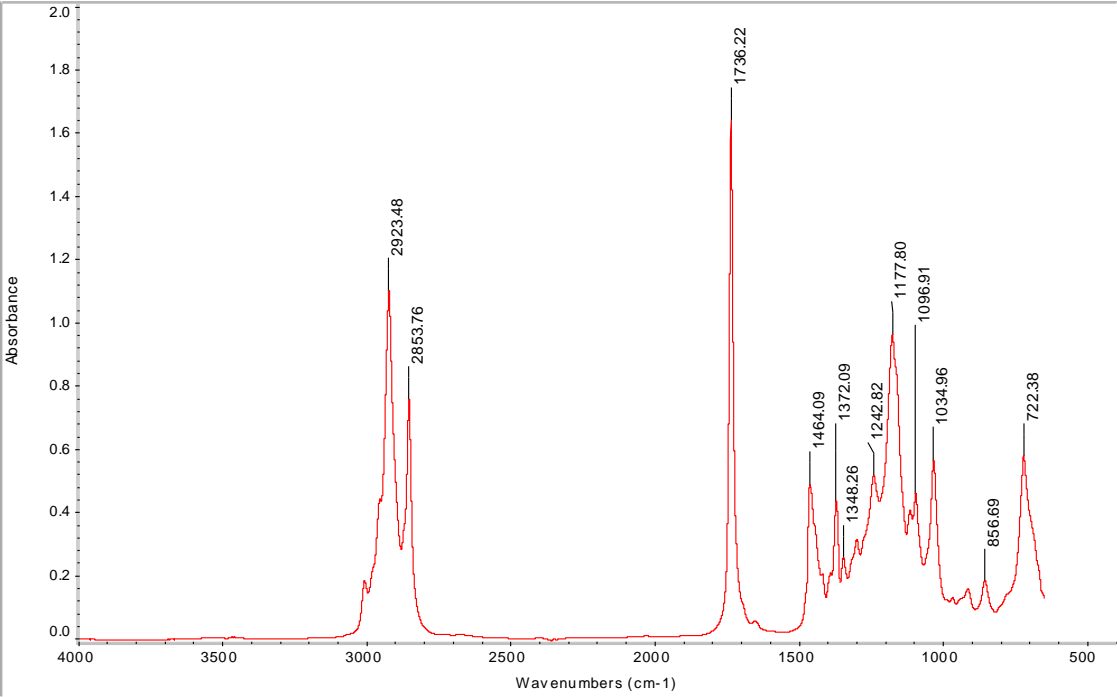


Gráfico 5.1 – Espectro de Biodiesel do Processo de Produção 1. Fonte: Autoria própria.

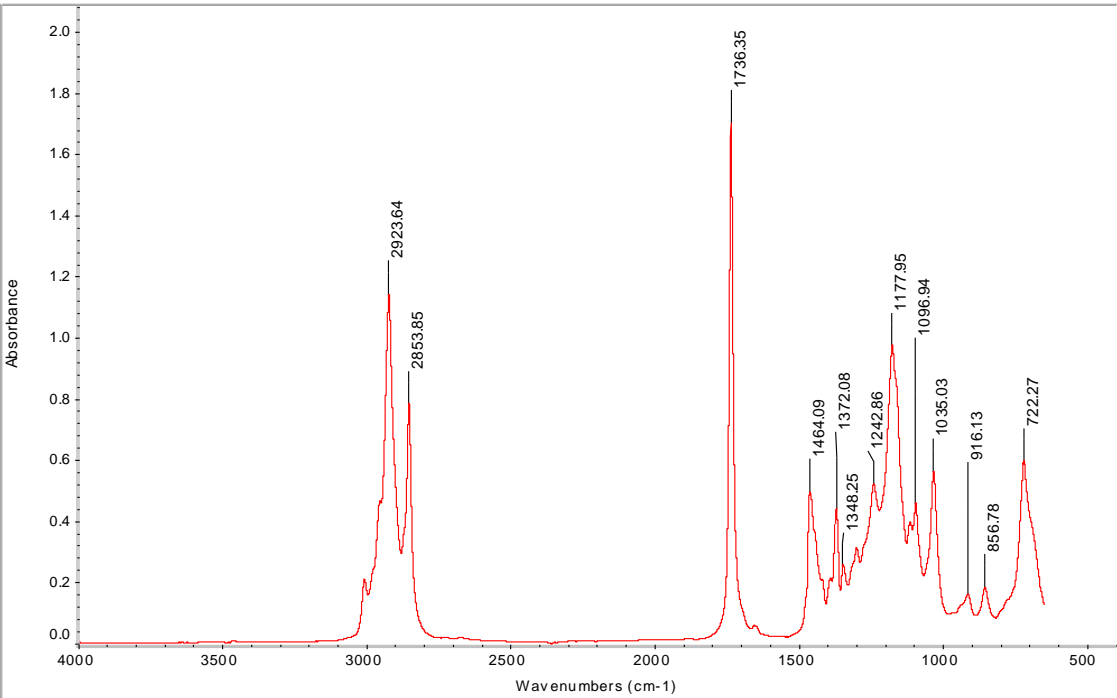


Gráfico 5.2 – Espectro de Biodiesel do Processo de Produção 2. Fonte: Autoria própria.

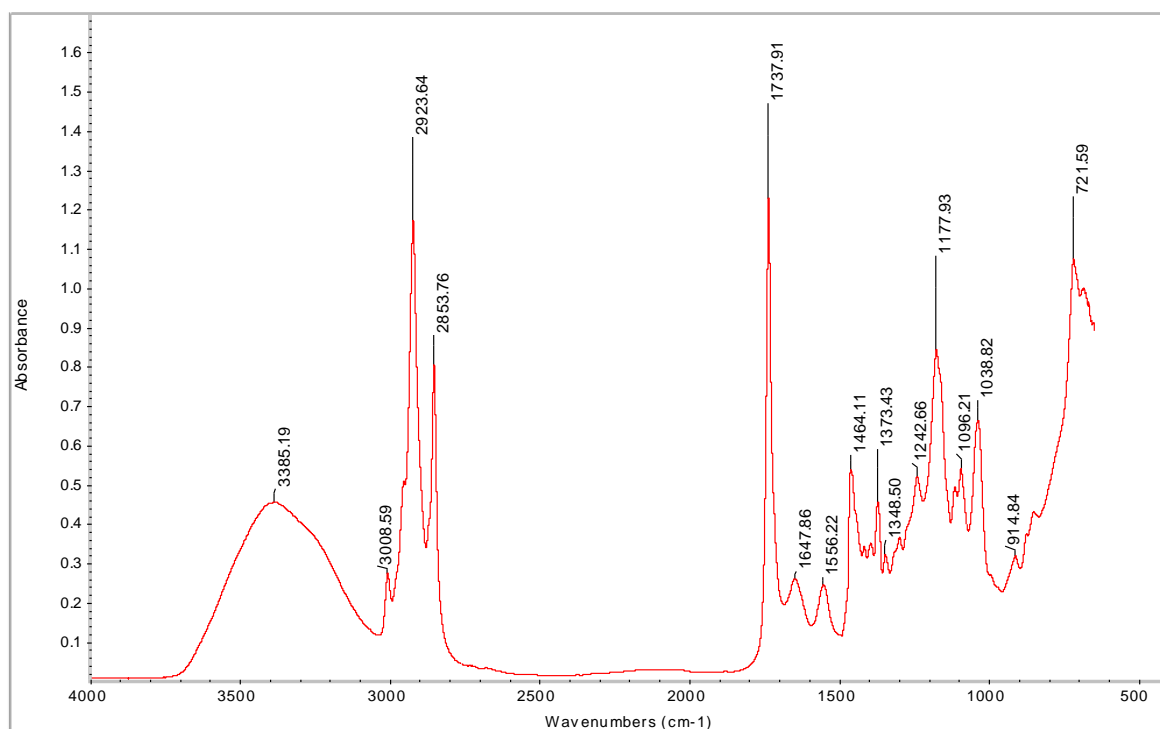


Gráfico 5.3 – Espectro de Biodiesel do Processo de Produção 3. Fonte: Autoria própria.

O espectro do óleo de soja virgem, Gráfico (5.4), apresenta bandas de absorção similares às apresentadas pelo biodiesel etílico, nas regiões de 3000, 1470 e 720 cm^{-1} características do grupo H-C, 2920 cm^{-1} característica do grupo $(\text{CH}_2)_n$ e em 1740 cm^{-1} devido ao grupo carbonila (C=O). Apresenta também o grupo funcional dos ésteres, C-O-C, em 1160 cm^{-1} .

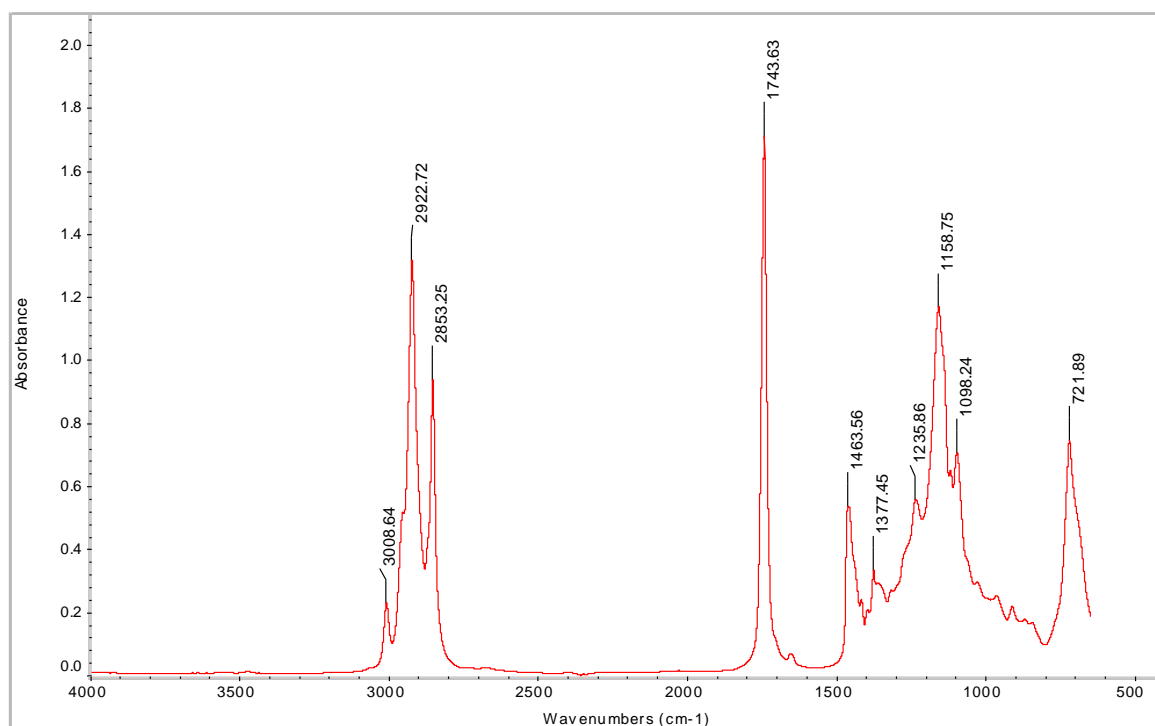


Gráfico 5.4 – Espectro do óleo soja utilizado para produção do biodiesel etílico.
Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Caracterização do etanol de partida e do etanol recuperado durante a reação de transesterificação

Os Gráficos (5.5), (5.6) e (5.7) mostram os espectros das amostras de etanol recuperadas das produções de biodiesel 1, 2 e 3, respectivamente, e o Gráfico (5.8) mostra o espectro do etanol de partida utilizado para a produção do biodiesel etílico. Observou-se a presença das mesmas bandas de absorção tanto para o etanol de partida quanto para o etanol recuperado: bandas na região de 2800 e 3000 cm^{-1} referentes ao movimento vibracional dos grupos funcionais C-H, existentes tanto no CH_2 quanto no CH_3 . O movimento de vibração do grupo funcional C-O é observado em 1200 cm^{-1} . Nas regiões de 1600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} a banda é referente ao grupo funcional O-H.

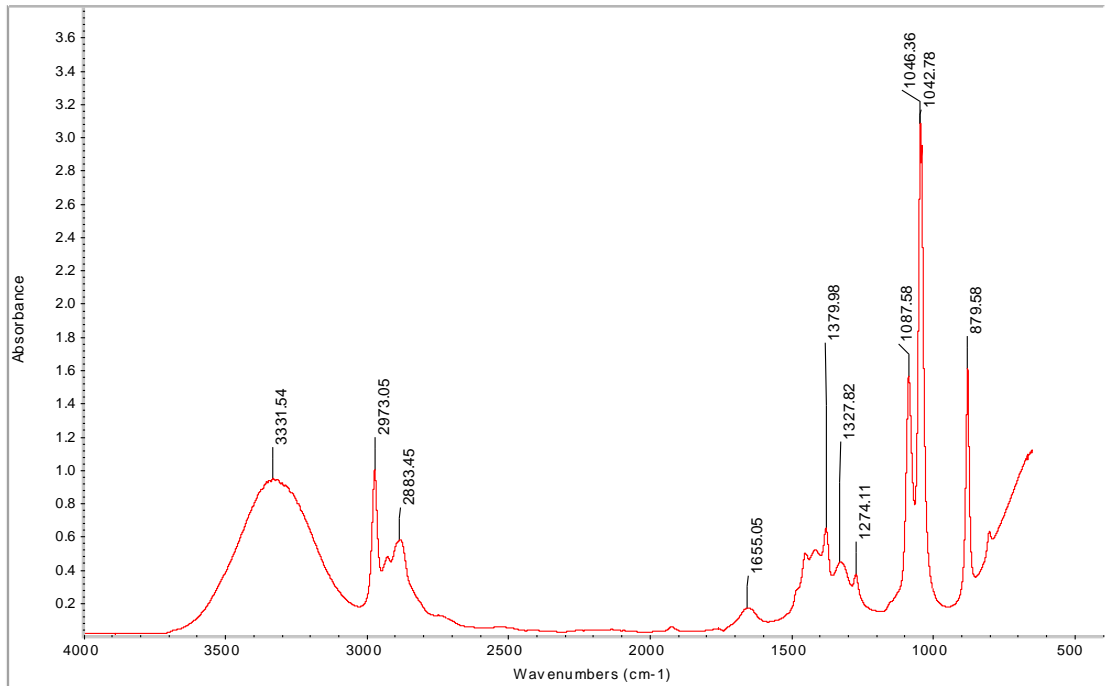


Gráfico 5.5 – Espectro do Etanol Recuperado após Reação de Transesterificação do Biodiesel 1. Fonte: Autoria própria.

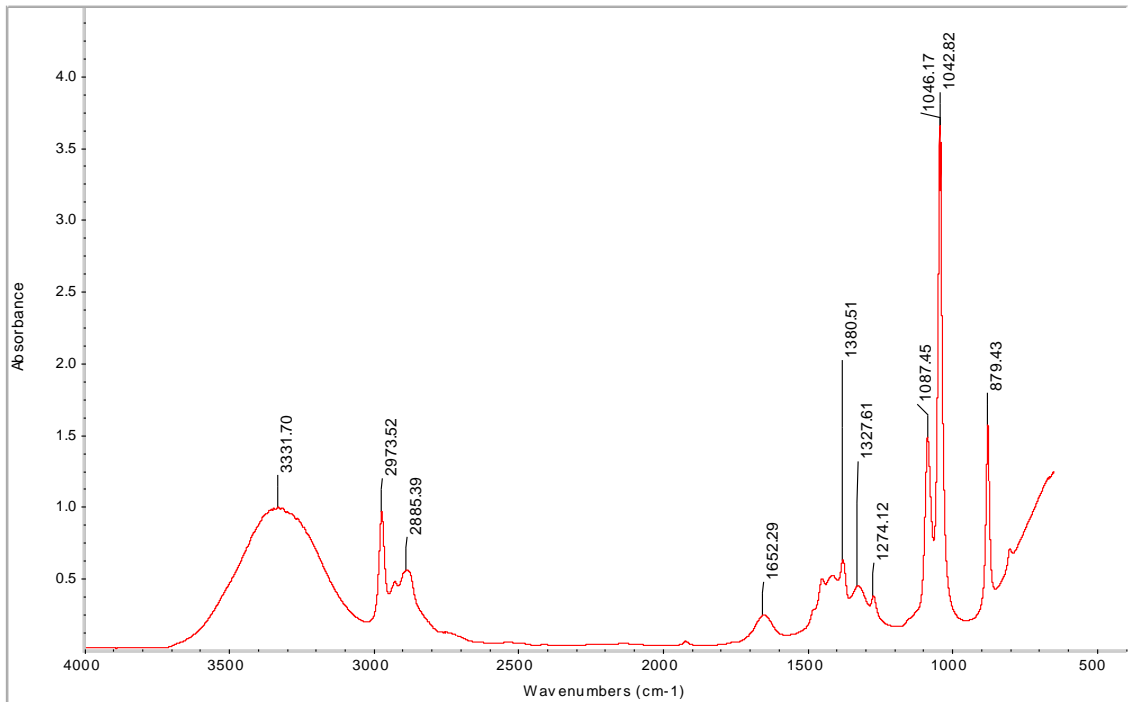


Gráfico 5.6 – Espectro do Etanol Recuperado após Reação de Transesterificação do Biodiesel 2. Fonte: Autoria própria.

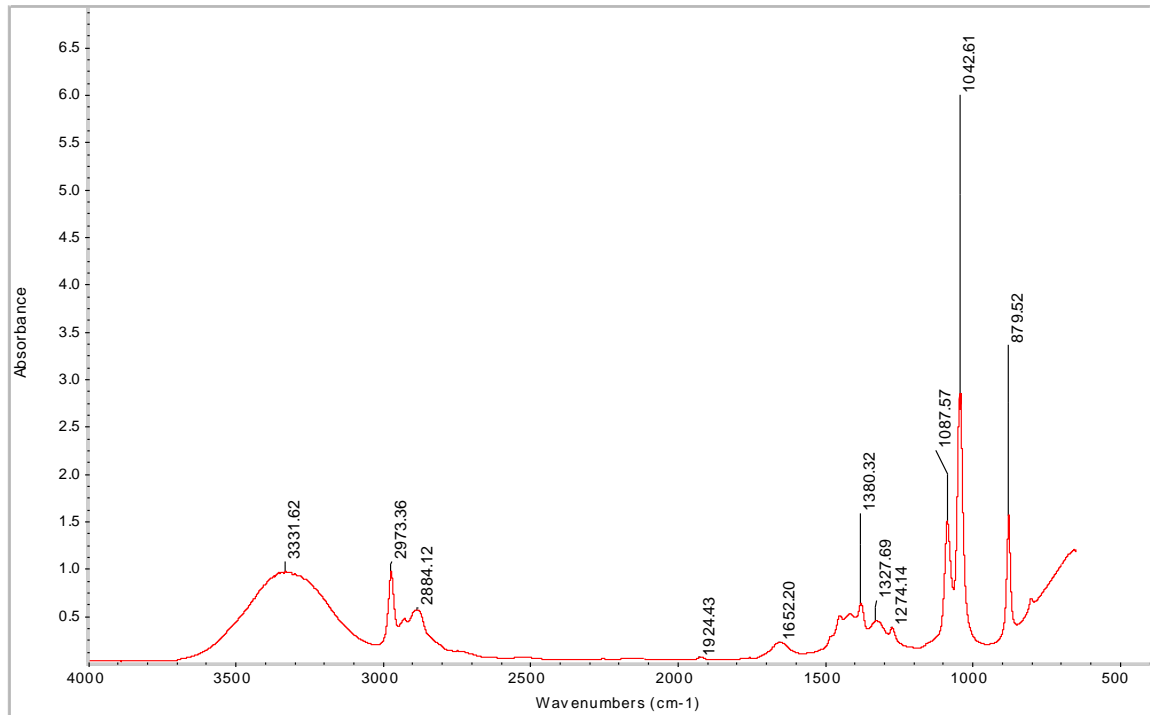


Gráfico 5.7 – Espectro do Etanol Recuperado após Reação de Transesterificação do Biodiesel 3. Fonte: Autoria própria.

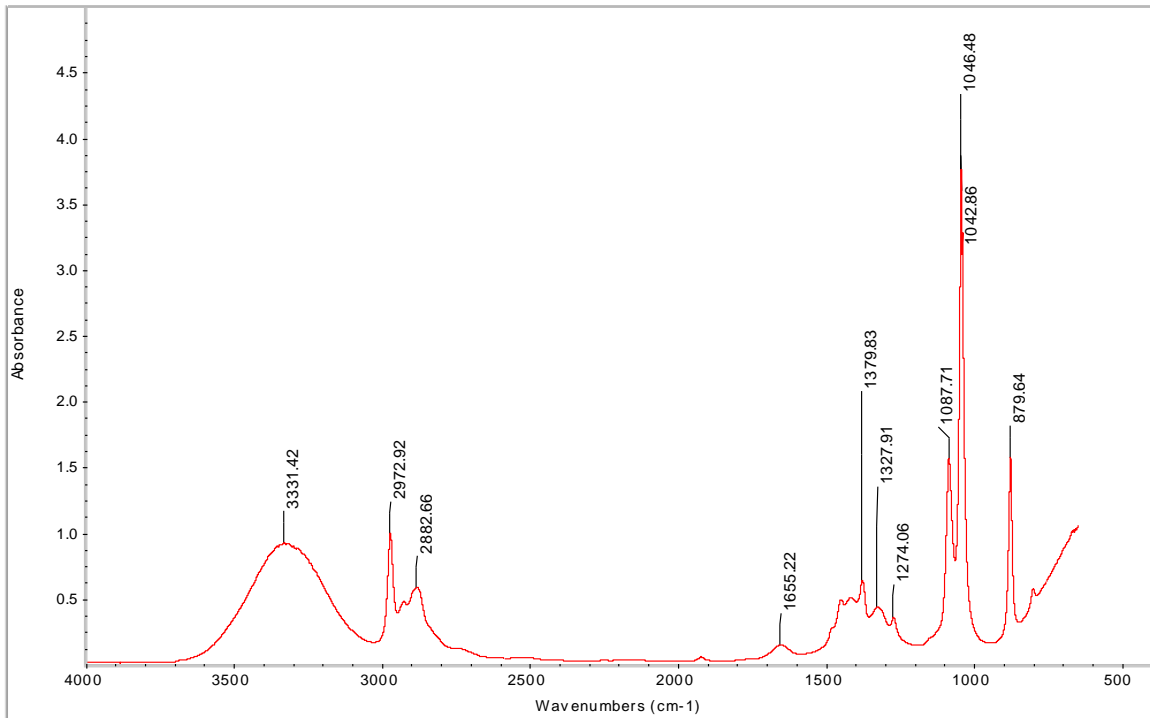


Gráfico 5.8 – Espectro do etanol de partida utilizado para a produção do biodiesel etílico. Fonte: Autoria própria.

5.2 RENDIMENTO DA PRODUÇÃO (VOLUME/VOLUME)

O rendimento da produção de biodiesel (volume/volume) para os três processos de produção foi determinado pela razão entre o volume de biodiesel final obtido e o volume de óleo de partida, que foi de 110 mL (100 g de óleo). A Tabela 5.1 mostra o volume de etanol recuperado e de biodiesel final obtido para as três produções e o rendimento do processo.

Tabela 5.1 – Rendimento da Produção

Processo de Produção de Biodiesel	Etanol Recuperado (mL)	Biodiesel Final Obtido (mL)	Rendimento (%)
1	22	60	54,5
2	22	58	52,7
3	21	58	52,7

Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÕES

A metodologia de produção de biodiesel etílico apresentou rendimento de aproximadamente 54% (v/v). A etapa da neutralização ácida é de fundamental importância para obtenção de melhores rendimentos visto que, ela diminui ou cessa a ação do excesso de catalisador alcalino, resultando em menor formação de emulsão durante as etapas seguintes de lavagem com cloreto de sódio (NaCl) e água destilada respectivamente, sinalizando portanto uma melhor eficiência do processo de produção. Porém, um fator complicador nessa etapa de neutralização ácida foi a dificuldade na determinação do pH, pois não é observada mudança do mesmo com adição de solução ácida usando papel indicador universal pH 0-14 Merck. Somente quando adicionado volume de aproximadamente 15 mL de solução ácida à amostra ocorreu a separação biodiesel/glicerina.

Um fato importante que foi observado e confirmado nas produções de biodiesel deste trabalho é o citado no trabalho de Leung e Guo (2006) de que os sabões de potássio permanecem suspensos na camada de éster formada não se misturando com o glicerol. Neste trabalho o catalisador utilizado também foi hidróxido de potássio.

Os processos de filtração do etanol e do catalisador se mostraram essenciais na eficiência da produção de biodiesel, em contrapartida a utilização de etanol combustível se mostrou inviável devido à grande formação de emulsão.

Os espectros de infravermelho confirmaram os grupos funcionais característicos do biodiesel sinalizando, portanto, a ocorrência da reação de transesterificação. Para a verificação da qualidade ou enquadramento do biodiesel obtido dentro de padrões estabelecidos pela ANP ou normas técnicas ABNT seria necessária a realização de análises físico-químicas, o que não aconteceu.

As amostras do processo de produção de biodiesel 1 e 2 apresentaram espectros equivalentes de infravermelho, destacando-se as bandas de absorção nas regiões entre 1750 e 1700 cm^{-1} (grupo carbonila: C=O) e entre 1164 e 1031 cm^{-1} (O-C-C) característica do grupo funcional éster. O processo de produção do biodiesel 3 apresentou as mesmas bandas de absorção dos dois primeiros, diferindo na presença de bandas na região de 3000 a 3700 cm^{-1} (grupo hidroxila: O-H) possivelmente parte do etanol que não reagiu ou água presente na amostra.

Por meio de um sistema de destilação simples durante a reação de transesterificação foi possível recuperar o excesso de etanol de partida. Assim como o etanol de partida, o etanol recuperado foi analisado pela técnica de espectroscopia de infravermelho apresentando as mesmas bandas de absorção característica da molécula, com destaque para a região de 3300 cm^{-1} referente ao grupo hidroxila: O-H.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, Cézar Menezes. Biocombustível: Uma Análise Econômica para o Município de Salvador. 2002. Monografia (Bacharelado em Ciências Econômicas) – Faculdade de Ciências Econômicas. UESC - Universidade Estadual de Santa Cruz. Ilhéus. Biodiesel no mundo.
- ALMEIDA NETO, J. A.; NASCIMENTO, J. C.; SAMPAIO, L. A. G.; CHIAPETTI, J.; GRAMACHO, R. S.; SOUZA, C. N.; ROCHA, V. A.. Projeto Bio-combustível: Processamento de Óleos e Gorduras Vegetais *in natura* e Residuais em Combustíveis Tipo Diesel. In: AGRENER – Encontro de Energia no Meio Rural, 2, 2000, Campinas. Anais... Campinas: NIPE/UNICAMP, 2000.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Biodiesel – Introdução. 2012. Disponível em < http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml >. Acesso em: 01 de Novembro de 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP (Brasil). Resolução ANP nº 7, de 19 de Março de 2008. Disponível em < [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=6637) >. Acesso em: 20 de novembro de 2013.
- ALISKE, M. A.. Medida de Espectroscopia no Infravermelho Médio para a Determinação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- BASTOS, L.; SILVA, J.; ALVES, C.; MELO, S.. Produção de Biodiesel Etílico a partir de Óleo Residual. Laboratório de Energia e Gás (LEN), Escola Politécnica Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.
- BENEVIDES, M. S. L. Estudo sobre a produção de biodiesel a partir de oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea. 2011. 75f. Monografia (Bacharelado em Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2011.
- BIODIESEL BRASIL. Biodiesel no Mundo. 2010. Disponível em: < http://www.biodieselbrasil.com.br/biodiesel_mundo.asp > Acesso em: 29 de outubro de 2013.
- BIODIESELBR. Vantagens do Biodiesel. 2012. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm> > Acesso em: 29 de outubro de 2013.
- BIODIESELBR. Motor Diesel. 2010. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/motor-diesel.htm> >. Acesso em: 28 de outubro de 2013.
- BIODIESEL BRASIL. O que é Biodiesel. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm> > Acesso em: 28 de outubro de 2013.

- BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M.. Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, São Luís, MA, 2005.
- BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2013, 55 p. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2013_Web.pdf >.
- BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Portal da Legislação: Leis Ordinárias. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm >. Acesso em: 29 de Outubro. 2013.
- CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Transactions of the ASAE, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.
- CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; SILVA, F. C.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja Obtido com Diferentes Álcoois. Revista Biodiesel. Brasil, Edição 12ª, 2006, p.30-32.
- CASTRO, B. C. S.. Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- COSTA NETO, P. R., ROSSI, F. S. Produção de biocombustível alternativo do óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v. 23, p. 531. 2000.
- COSTA, V. L.; KOVALESKI, J. L; ANDRADE JR, P. P.; COSTA, D. L.; MORSHEL, E. L.. A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica, cadeia produtiva e processo produtivo. Em: ADM 2011 – Congresso Internacional de Administração, 2011, Ponta Grossa. Congresso Internacional de Administração – ADM2011, 2011.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Química Nova, v. 32, n., p. 776-792, 2009.
- DANTAS, MANOEL BARBOSA. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays* L.). Dissertação de mestrado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, PB, 115p.
- DOMINGOS, A. K. Otimização da etanolise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação. Curitiba: UFPR, 2005. 113p. Dissertação de Mestrado.
- DOURADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ALMEIDA, J. A.; SCHELLET, C.; LOHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R.; Transactions of the ASAE 2002; 45, 525-529.
- EEVERA, T.; Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. Renewable Energy, p. 1-4, 2008.
- FILHO, J. B. S.. Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em

- Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus de Curitiba, Curitiba, 2010.
- CASTRO, B. C. S.. Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; Journal of the American Oil Chemists Society 1984, 61, 1638-1643.
- HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K. Advances in Colloid and Interface Science. 2001, 93 (1-3), 91-114.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Bluche, 2006;
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHK, J. *The biodiesel handbook*. AOCS PRESS, Champaign, USA, 2005.
- KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. 2008. 130f. Tese (Doutor em Química) – Departamento do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- LAURINDO, J. C.. Combustíveis alternativos no Tecpar e UFPR. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003., Londrina. Anais eletrônico. Disponível em; < <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm> > Acesso em: 01 de Novembro de 2003.
- LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y.. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Process Tech., 87 (10), 883-89, 2006.
- MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H.. Avaliação do Biodiesel no Brasil. Brasília, Distrito Federal, junho de 2004.
- MAIA, LENIZE F. ; DE OLIVEIRA, VANESSA E. ; DE OLIVEIRA, MARIA EDWIGES R. ; FLEURY, BEATRIZ G. ; DE OLIVEIRA, LUIZ FERNANDO C.. Polyenic pigments from the Brazilian octocoral *Phyllogorgia dilatata* Esper, 1806 characterized by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, v. 43, p. 161-164, 2012.
- MORANDIM, A.; CAIRRÃO, A.; FERNANDES, B.; MARIN, G.; LOTTO, P.; TORRES, R.. Produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de girassol via catálise básica utilizando-se etanol. 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. 2007.
- MORETTO, E.; FETT, Eliane. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Ed. Varela, 1998. 150p.
- NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. *Biodiesel: novas perspectivas de sustentabilidade*. Conjuntura & informação – Agência Nacional do Petróleo, n.19, 2002. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci/ > Acesso em: 07 de novembro de 2013.
- PARENTE, E. J. S. – Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, Ceará. Tecbio, 2003.

- PENTEADO, MAURÍCIO CINTRA DO PRADO DE SALLES. Identificação dos Gargalos e Estabelecimento de um Plano de Ação para o Sucesso do Programa Brasileiro de Biodiesel. Escola Politécnica da USP. São Paulo – São Paulo. 2005.
- RODRIGUES, FÁBIO. O Mercado da Glicerina. Revista Biodieselbr. Disponível em < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/biodieselbr-2013-mercado-glicerina-011013.htm> > Acesso em: 16 de Outubro de 2013.
- RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C.; SAMIONS, D.; FERRÃO, M.. Análise Exploratória Aplicada a Espectros de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) de Blendas de Biodiesel/Diesel. *Química Nova*, Vol. XY, Nº 00, 1-6, 2014.
- SÁ FILHO, H. L. et al.. Diagnóstico da Viabilidade Técnica de Utilização dos Óleos Vegetais Brasileiros como Combustível/Lubrificantes. Informativo INT, v.12, n.22, p.29-40, mai./ago.1979.
- SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in urban bus. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 286 p., 1998.
- SILVA, G. V. (2013). Caracterização Experimental do Efeito Combinado de Aditivos no Desempenho de Misturas Biodiesel-Óleo Diesel. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.TD-15ª/2013, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 193 p.
- SILVA, SHEILA REGINA ROCHA; TAVARES, BRUNO MANOEL. Biodiesel: Fonte de combustível limpo atuando como rica contribuição estratégica, social e ecológica na região de Lins: Bertin LTDA. Lins, 76p., 2008.
- SILVERSTEIN, Roberto M., WEBSTER, Francis X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª Edição, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª ed. Norte-Americana, Thomson Learning Ltda, 2006.
- STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U.; *Bioresource Technology* 2007, 98, 2688-2699.
- STUART, Barbara. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- TEIXEIRA, L.S.G.; COUTO, M.B.; SOUZA, G.S.; ANDRADE FILHO, M.; ASSIS, J.C.R.; GUIMARÃES, P.R.B.; PONTES, L.A.M.; ALMEIDA, S.Q.; TEIXEIRA, J.S.R. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, n. 34, p. 438-441, 2010.
- VIANNA, F. C.. Análise de ecoeficiência: avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-27112006-180855/> Arquivo: *Analise_de_Ecoeficiencia_Avaliacao_do_desempenho_economico_.pdf* >. Acesso em 07 de novembro de 2013
- ZAGONEL, G. F.; Obtenção e caracterização de biocombustível a partir da transesterificação etílica do óleo de soja. Curitiba, 2000. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOCH, D. G. V.; Journal of the American Oil Chemists Society, 2003, 80, 367-71.